

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225699

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	LEM		C 0 8 L 27/06	LEM
B 2 9 C 47/00		9349-4F	B 2 9 C 47/00	
C 0 8 K 3/00	KGE		C 0 8 K 3/00	KGE
5/00	KGP		5/00	KGP
5/14	KHB		5/14	KHB

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-348207
 (62) 分割の表示 特願平1-176595の分割
 (22) 出願日 平成1年(1989)7月8日
 (31) 優先権主張番号 特願昭63-174889
 (32) 優先日 昭63(1988)7月15日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

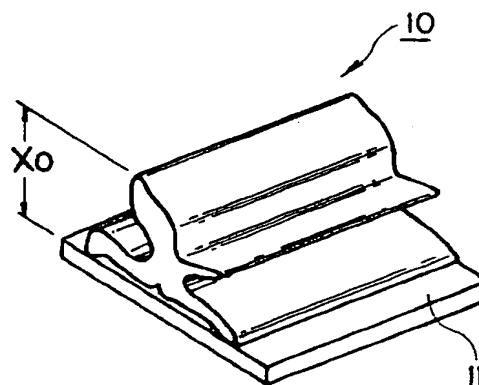
(71) 出願人 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
 (72) 発明者 柳田 祐一郎
 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業
 株式会社渋川工場内
 (72) 発明者 為谷 章一
 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業
 株式会社渋川工場内
 (72) 発明者 廣橋 昭雄
 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業
 株式会社渋川工場内
 (74) 代理人 弁理士 鈴木 定子

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 ゴムのような煩瑣な加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形法を用いてゴムとして使用し得る諸特性を有する成形品を製造することができ、特に複雑な形状の成形品であっても、細部まで正確な形状が得られ、表面肌が平滑な成形品が得られる加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂100重量部、粉末状部分架橋ニトリルゴム20~300重量部、可塑性25~200重量部、充填剤10~200重量部及び有機過酸化係硬化剤を含む混合物を混練りし、グラスランチャネルやウエザーストリップのような複雑な形状の異形押出し成形品を成形する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、部分架橋ニトリルゴム 10～300 重量部、可塑剤 25～200 重量部及び硬化剤を含有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、粉末状部分架橋ニトリルゴム 20～300 重量部、可塑剤 25～200 重量部、充填剤 10～200 重量部及び有機過酸化化物系硬化剤を含む混合物を混練りしてなる異形押出しが可能な熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】 塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対し、粉末状部分架橋ニトリルゴム 20～300 重量部、可塑剤 25～200 重量部、充填剤 10～200 重量部及び有機過酸化化物系硬化剤を含む混合物を混練りしてなる熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる異形押出し成形品。

【請求項 4】 異形押出し成形品がグラスランチャンネルであることを特徴とする請求項 3 記載の異形押出し成形品。

【請求項 5】 異形押出し成形品がウエザーストリップであることを特徴とする請求項 3 記載の異形押出し成形品。

【請求項 6】 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、粉末状部分架橋ニトリルゴム 20～300 重量部、可塑剤 25～200 重量部、充填剤 10～200 重量部及び有機過酸化化物系硬化剤を 140～220℃の温度で混練下で反応させることを特徴とする異形押出しが可能な熱可塑性エラストマー組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、熱可塑性とゴム弾性を併有する熱可塑性エラストマー組成物に関し、より詳しくは熱可塑性物質として通常のプラスチックと同様の押出成形、射出成形、ブロー成形、ロール成形、カレンダー成形等の成形法を適用することが可能で、しかもゴムのような弾性を示すポリ塩化ビニルとニトリルゴムを含む熱可塑性エラストマー組成物、その成形品及び該組成物の製法に関する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は異形押出しを行っても成形品の細部形状が正確で表面が平滑な成形品が得られ、しかも通常の加硫ゴムのような煩瑣な加硫工程を経ずに弾性物質を得ることが*

* できる利点がある。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル樹脂は一般に化学的、物理的性質にすぐれており、可塑剤を配合することにより適度の弾力性を有し、柔軟性に富む軟質成形品を与えるので、フィルム、シート、チューブ、容器等各種成形品原料樹脂として多用されている。

【0003】しかしながら、軟質塩化ビニル系樹脂成形品はクリープ性が強く、圧縮永久歪も大きい。すなわち、圧縮力を取り除いた時の復元性に劣るという短所を有する。例えば、通常の塩化ビニル系樹脂に可塑剤を配合して得られる軟質成形品は、JIS K-6301に基づいて測定した圧縮永久歪（以下、圧縮永久歪の測定は特に記載のない限り、JIS K-6301、条件 70℃×22 時間、25% 圧縮である）が 60～70% ときわめて大きく、このため、パッキン等低い圧縮永久歪が要求される用途への使用が制限されている。

【0004】したがって、この圧縮永久歪を低減するために軟質塩化ビニル樹脂配合物に更に部分架橋ニトリルゴムを配合して使用する方法が従来より行われてきた。この技術は例えば次の文献に記載されている。

① Rubber Age, July, 1973, P. 43～47

② Rubber World, March, 1973, P. 42～50

③ Rubber Chemistry and Technology, Rubber Reviews for 1978, P. 395～397

④ L'Officiel des Plastiques et du caoutchouc, Mai, 432～437 (1979)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記方法では圧縮永久歪を 40～50% にすることはできても 40% 以下にすることは難しく、加硫ゴムの代替品として使用するには未だ改良は不充分であった。しかも、塩化ビニル樹脂の圧縮永久歪を下げるための成分である部分架橋ニトリルゴム（以下、ニトリルゴムを NBR とする）の増量に伴って、圧縮永久歪は 40% 程度まで低下するものの、それと共に他の重要な性質である引張強度、伸び、引裂強度が低下するという欠点が生じてくる。一例を挙げれば表 1 のような結果となる。

【0006】

【表 1】

実 験 No.	1	2	3	4	5
塩化ビニル樹脂 ($\bar{P}=3000$)	100	100	100	100	100
ケミガム (P8B1A2)	0	30	50	100	150
ジオクチルフタレート	100	100	100	100	100
Ba-Zn 系安定剤	3	3	3	3	3
エポキシ化大豆油	3	3	3	3	3
引張強度 (kg/cm^2)	120	102	101	83	75
伸び (%)	420	380	350	290	290
圧縮永久歪 (%)	55	51	46	41	38

ケミガム P8B1A2 : 部分架橋NBR (グッドイヤー社製)

JSR PN-30A : 未架橋NBR (日本合成ゴム社製)

PVC SH-170 : 重合度1700の塩化ビニル単独重合体 (電気化学工業社製)

パーヘキサ 3M-40 : 有機過酸化物系硬化剤、1,1-ビス(ターシャリーブチル

パーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、純分40重量% (日本油脂社製)

【0007】したがって、従来より使われている加硫ゴムの用途に代替することができる熱可塑性エラストマーとしては、強度及び圧縮永久歪の両者共に良好な特性を有することが求められていた。

【0008】特開昭61-195144号公報には塩化ビニル樹脂、可塑剤、ゴム状物質、有機過酸化物及び多官能アクリレートまたはメタクリレートからなる組成物を、インテンシブミキサーで温度が170℃以上になるまで混練する技術が開示されている。そして、ゴム状物質として部分架橋NBRも記載され、圧縮永久歪及び成形品の外観が改善されている旨開示されている。しかしながら、複雑な断面形状を有する異形押出し成形品において細部の形状までも正確に安定して得られることに関しては何ら教示されていない。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、加硫ゴムの用途に耐え得るゴム弾性と、熱可塑性樹脂に用いられる種々の成形法が適用できる熱可塑性とを併有し、低い圧縮永久歪と高い強度を有するばかりでなく、複雑な断面形状を有する異形押出しであっても細部の形状まで正確に安定して成形され、表面が格段に平滑な成形品が製造可能な熱可塑性エラストマー組成物につき種々検討した。その結果、塩化ビニル系樹脂と粉末状の部分架橋ニトリルゴム、可塑剤及び充填剤を適正量含む系に有機過酸化物系の硬化剤を加え、混練下に加硫架橋反応させることにより熱可塑性を保ったまま、圧縮永久歪及び破断時の応力が共に向上し、かつ成形加工性に優れ、特に異

形押出しにより複雑な形状でも細部まで正確に安定して成形され、表面肌が格段に平滑な成形品を製造することが可能な熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出した。

【0010】本発明は塩化ビニル系樹脂100重量部、粉末状部分架橋ニトリルゴム20~300重量部、可塑剤25~200重量部、充填剤10~200重量部、及び有機過酸化物系の硬化剤を140~220℃で熔融混練しながら上記ニトリルゴムを硬化剤で架橋反応させることにより熱可塑性と、ゴム弾性を併有させることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物、その成形品、及び該組成物の製法である。

【0011】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は140~220℃で、好ましくは150~210℃の温度で混練した時、組成物中の硬化剤が反応し、熱可塑性を保持しつつ、120 kg/cm^2 以上の高い引張強度と40%以下の優れた圧縮永久歪を示す。更に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物はすぐれた加工性を有し、特に、異形押出しの場合に、複雑な細部形状を期待通りに正確に安定して押出し可能であり、得られた成形品の表面肌は格段に平滑である。ここでいう異形押出しとは、プラスチックの押出し製品の断面形状を、単純な形状でなく不整形にする押出しである。例えば、この押出しによって複雑な形状をもつ自動車の部品として使われるグラスランチャンネルやウエザーストリップ更にはパッキン、ガasket、グリッブ、クッション材等不整形の製品を製造することができる。

【0012】このように硬化剤を添加し反応させた上で、なお熱可塑性エラストマーとしての加工性を保持し、かつ圧縮永久歪と破断時の引張強度を向上させることができるのは、硬化剤が、組成物の熱可塑性を保つ役目をしているポリ塩化ビニルとほとんど反応せず、NBRのみと反応するためであることは表2に示す実験結果より明らかである。すなわち、NBRの場合は硬化剤を添加するとゲル含量が増加し、かつ膨潤度が低下する事*

* 実より架橋反応が起こっていることがわかるが、ポリ塩化ビニルの場合はこの条件下ではゲル含量がほとんど増えず、ポリ塩化ビニルはほとんど反応していないことがわかる。したがって、ポリ塩化ビニルとNBRとの混合物では硬化剤は主としてNBRと反応し、ポリ塩化ビニルはほとんど反応しないことが推察される。

【0013】

【表2】

実験 No.	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ケミガム P8B1A2	100	100	100	-	-	-	-	-	-
JSR PN-30A	-	-	-	100	100	100	-	-	-
PVC SH-170	-	-	-	-	-	-	53	53	53
ジオクチルフタレート (可塑剤)	-	-	-	-	-	-	47	47	47
Ba-Zn系安定剤	-	-	-	-	-	-	1.6	1.6	1.6
エポキシ化大豆油	-	-	-	-	-	-	1.6	1.6	1.6
パーヘキサ 3M-40 (硬化剤)	0	1	2	0	1	2	0	1	2
トリアリルイソシアヌレート (補助剤)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ゲル含量 (%)	78.5	82.3	85.2	5.3	81.5	89.8	0.1	0.1	0.4
膨潤度	15.4	10.0	7.5	-	10.5	8.5	-	-	-

使用した物質

ケミガム P8B1A2 : 部分架橋NBR (グッドイヤー社製)

JSR PN-30A : 未架橋NBR (日本合成ゴム社製)

PVC SH-170 : 重合度1700の塩化ビニル単独重合体 (電気化学工業社製)

パーヘキサ 3M-40 : 有機過酸化物系硬化剤, 1,1-ビス(テラヒドロフルチル)

パーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール, 純分40重量% (日本油脂社製)

【0014】なお、表2の試験は次のようにして行った。予めジャケット温度を150℃に設定したブラベンダープラストグラフに表2に示す実験No. 6~14の処方では配合物60grを入れ60rpmで10分間混練し、ブロック状または粉末状の配合物を得た。得られたブロック状の配合物はロールでシーティング後細断し、粉末状の配合物はそのままテトラヒドロフラン中に0.5%の濃度で分散させ、軽く振とうさせながら室温で20時間放置後、濾別して得た不溶分重量からゲル含有量(%)を、又濾別した不溶性ポリマー分の膨潤状態(テトラヒドロフランを含んだ状態)の重量を、乾燥後の重量で除して膨潤度をそれぞれ求めた。

【0015】本発明は低い圧縮永久歪、ゴムとしての望ましいその他の特性を備えるはがりでなく、成形品の外観、特に表面が平滑で、細部形状が正確な異形押出し成形品を安定して得られることが重要である。この効果は塩化ビニル系樹脂、粉末状部分架橋NBR、可塑剤、更に充填剤の量が適正に保たれた混合物を混合下で反応させることにより得られる組成物により初めて達成されるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明において使用される塩化ビニル系樹脂は、一般の塩化ビニル系樹脂でよく、平均重合度700~6000のものが一般に使用される。ま

た、塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニルと次に挙げるモノマーとの共重合体を含むものである。上記モノマーとしては、例えば、脂肪酸ビニルエステル、ビニリデンハライド、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、アルキルビニルエーテル、スチレン及びその誘導体が挙げられる。

【0017】本発明で使用されるNBRは、結合アクリロニトリル量20～45%が好ましく、粒子径が通常1mm以下、好ましくは0.5mm以下の粉末状部分架橋NBRである。特定量の粉末状部分架橋NBRと適量の充填剤を併用する本発明により得られる組成物は、その成形品の表面が平滑で、グラスランチャンネル(図1)やウエザーストリップ(図6)のような複雑な形状を有する異形成品であっても細部の形状が正確で安定した押出し加工性を有する。本発明における粉末状部分架橋NBRの配合量は塩化ビニル樹脂100重量部に対し10～300重量部、好ましくは20～300重量部である。10重量部未満では圧縮永久歪を減少させる効果が弱すぎ、300重量部を越えると加工性が悪くなっていずれも好ましくなく、特に望ましい範囲は30重量部以上、200重量部以下である。

【0018】可塑剤は塩化ビニル系樹脂の軟質成形品製造のために使用され得るものであれば特に限定はなく、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、脂肪族2塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル系の可塑剤、更にはエポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等が使用できる。可塑剤の配合量は塩化ビニル系樹脂100重量部に対して25～200重量部である。25重量部未満では加工性が悪く、かつ硬くなりすぎ、エラストマーとしての性質を示さない。200重量部を越えると物性が低下し、実用の範囲から外れる。

【0019】本発明で用いる硬化剤は有機過酸化物系硬化剤である。例えばラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス2,4ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジキユミルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、トリス α - α -ジメチル- α - α -ビス(ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が好ましい。

【0020】他に促進剤として、アルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン、チオウレア類、チアゾール類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類、チウラム類が使われる。

【0021】更にこれらの硬化反応の補助剤としてジベンゾp-キノンジオキシム、p-キノンジオキシム、p-フェニレンビスマレイミド、トリアルキルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びネオペンチルグリコールジアクリレート等が用いられる。

【0022】硬化剤の量は硬化剤の種類及び促進剤との組合せにより変化するが、通常の塩化ビニル系樹脂とNBRの合計量100重量部に対して0.1重量部以上を添加する。

【0023】本発明においては適正な量の充填剤を用いることが好ましい。充填剤としては、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク、アスベスト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、シリカ、ホワイカーボン等を塩化ビニル系樹脂100重量部に対して10～200重量部用いることが好ましい。充填剤は本発明の塩化ビニルと粉末状部分架橋ニトリルゴムとの系において、加工性を顕著に改良する効果を有し、特に異形押出しを可能にする。得られた成形品の表面は平滑であり、細部の形状を正確に安定して成形できる。充填剤が塩化ビニル系樹脂100重量部に対して10重量部未満でも200重量部を越えても本発明の効果が得られなくなるおそれがある。

【0024】また、この他にも熱安定剤、滑剤、加工助剤、顔料、難燃剤等も必要に応じて適量配合することができる。熱安定剤としては、三塩基性硫酸鉛等の鉛系熱安定剤、ジブチル錫マレート等の錫系熱安定剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸等を挙げることができ、必要に応じて適量用いられる。

【0025】顔料としては、カラーカーボンブラック、クロムイエロー、酸化チタン、フタロシアニングリーン等を挙げることができ、必要に応じて適量用いられる。加工助剤としては、低分子量ポリエチレン、高級脂肪酸エステル等通常塩化ビニル系樹脂に使用されるものが用いられる。

【0026】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には必要に応じて改質のために他のプラスチック、ゴム等を加えて使用することも可能である。例えば、ポリウレタン、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、ナイロン、ポリクロロブレン、EPDM、変成EPDM等である。

【0027】本発明における熔融混練には、通常の軟質塩化ビニル樹脂配合物の混練と同様、オープンロール、密閉式混練機(例えば、バンバリーミキサー、加圧式ニーダー、インテンシブキサー)や通常の1軸押出機、2軸押出機、コニーダー、同方向回転2軸押出機(東芝機械社製TEMや池貝鉄工社製PCM)、ニーダールーダー式高速攪拌押出機(神戸製鋼社製FCM)、表面に複数の溝を有する円錐形の回転子とこの回転子の外形に対

応した凹みを有し、その凹面側表面に複数の溝を有するバレルとを組合せた構造を有する混練押出機であるプラスチックケーター (PLASTIFIKATOR、西ドイツの WENER AND PFLEIDERER 社製) やプラスチックケーター (一機製作所製)、複数の円盤状部分を有する押出用スクリーとスクリーの外面形状に対応した形状を有するバレルとを組合せた構造を有する押出機である KCK 連続混練押出機 (株式会社 ケイ・シー・ケイ 製)、ブラベンダーミキサー等の混練機を用いることができる。

【0028】これらの混練機の中でも、混練時間を自由に選択できる密閉式混練機や混練効果のすぐれた同方向回転 2 軸押出機、プラスチックケーター、プラスチックケーター、KCK 連続混練押出機が好適に用いられる。

【0029】混練は配合物自体の温度が通常は 140 ~ 220℃ になるようにジャケット温度、回転速度、混練時間を調節して行われる。通常の加硫ゴムを製造する前段階の混練においては、硬化剤の架橋反応を押さえるため配合物の温度を約 120℃ になるように維持しながら混練するのと異なり、本発明では混練中に硬化剤の反応を起こさせるために 140 ~ 220℃、好ましくは 150 ~ 210℃ の範囲で各々の硬化剤にあった温度まで上げて混練する点が著しく異なっている。混練物の温度が 140℃ 未満では硬化剤が十分に反応せず、一方 220℃ を越えると、組成物が熱分解を起こしていずれの場合も目的とする成形用組成物が得られない。

【0030】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の成形に際しては、押出成形、射出成形、カレンダー成形又は圧縮成形等通常の樹脂材料の成形に使用される成形機*

- * 平均重合度 1700 の塩化ビニル樹脂 (デンカビニール SH-170、電気化学工業社製) 100 重量部
- * 部分架橋粉末状 NBR (ケミガム P8B1A2、グッドイヤー社製、ムーニー値 79、結合アクリロニトリル 33%) 50 重量部
- * ジー 2-エチルヘキシルフタレート (DOP) (大日本インキ社製、W520) 90 重量部
- * Ba-Zn 脂肪酸塩複合系安定剤 (BZ-100J、勝田化工社製) 3 重量部
- * エポキシ化大豆油 (アデカサイザー 0-130P、アデカアーガス化学社製) 3 重量部
- * 炭酸カルシウム (NS-400、日東粉化工業社製) 50 重量部
- * パーヘキサ 3M-40 (1,1-ビス-ターシャリーブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、純分 40 重量%、日本油脂社製) 1 重量部
- * トリアリルイソシアヌレート (黒金化成社製) 5 重量部

をジャケット温度 150℃ の森山製作所製加圧式ニーダーに入れて、前ロール 51 rpm、後ロール 34 rpm で 10 分間混練した。樹脂組成物の温度は 175℃ であった。なお、添加単位はポリ塩化ビニル 1 kg を基準とし、上記重量部比率で添加した。合計重量は約 3 kg であった。

【0034】得られた組成物を、表面温度を 180℃ に

* の適用が可能である。したがって、一般の加硫物に必要とされる時間のかかる加硫工程を排除して所望の成形品が得られる。更に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を所望の形状に成形する時に発生する成形不良品やスプルランナー等の成形された不良部分は、加硫ゴムの場合と異なり、必要に応じて粉碎等の処理を経て該組成物或いは熱可塑性樹脂と共に再度加熱成形できる長所を有する。なお、混合機での混練に際しては、これらの一部又は全部の原料を予めヘンシェルミキサー、リボンブレンダーで予備ブレンドしてその後で混合機にかけてもよいし、予備ブレンドなしに一挙に混合機にかけてもよい。又は、一部の原料を予め予備ペレット化してその後で混合機にかけてもよい。

【0031】本発明による異形押出し成形品は耐クリープ性、高温時の形状保持性、低い圧縮永久歪、高い機械的強度を有する。この特性を活かして、本発明の異形押出し成形品は従来通常の加硫ゴムが使われていた各種用途に使用でき、成形品の形状に制限されず、例えばパッキン、ガスケット、シート、ホース、チューブ、ロール、グリップ、グロメット、グラスランチャネル、ウエザーストリップ、マッドガード、ダストブーツ、各種容器、クッション材等の工業用、自動車用、建材用等の幅広い用途に好適に使用される。

【0032】

【実施例】本発明の理解を更に容易にするために、以下実施例及び比較例を上げて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0033】実施例 1

予めセットした 12 インチ 2 ボールに巻きつけ、10 分間混練して得たシートをプレス成形して、各試験片を作製し、引張試験、引裂試験、圧縮永久歪の各試験に供した。又、シートの一部を取り、シートペライザーにて角形のペレットを作製し、これを用いて軟質異形押出しを行い、成形物の細部形状や表面の平滑性等の外観及び吐出量から加工性を評価した。その結果を表 3 に併記

した。

【0035】

【表3】

【0036】比較例1～9

表3の配合を用いた以外は実施例1と同様にして組成物を製造し、これを用いて異形押し出しを行い、その結果を表3に記載した。表3において、JSR PN-30Aは、日本合成ゴム社製、未架橋の粉末状NBRであり、ムーニー値56、結合アクリロニトリル35%品である。カーボンブラックは三菱化成社製、ダイヤブラック Hである。

【0037】なお、表3の測定法は次の方法によった。

(1) 成形物の細部形状

40mmφの押出機に異形押し出し用ダイスを付け、シリンダー温度170℃、ダイス温度180℃、ストレーナー80メッシュ、50rpmで押出して、成形物の細部形状を評価測定した。細部とは、第1図に示すグラスランチャンネル下脇部から突出している細く尖った部位である。

評価基準

- ◎ : 細部形状も正確に成形されている。
- : 形状がやや劣るが許容範囲内である。
- × : 欠けた部位がある。

【0038】(2) 表面の平滑性

(1) と同一方法で成形して評価測定した。

評価基準

- ◎ : 全く滑らか
- △ : 凹凸が大きく、許容範囲外である。
- × : 凹凸が大きく、かつ欠けた部位がある。

(3) 吐出量

(1) と同一方法で押し出した場合の一定時間当たりの吐*

* 出重量を測定し、これをgr/分の単位に換算して示した。

(4) 引張強さ (T_b) JIS K 6723に準じた。

(5) 伸び (E_b) JIS K 6723に準じた。

(6) 引き裂き (TR) JIS K 6301のB法によった。

(7) 圧縮永久歪 (C_s) JIS K 6301により、70℃×22時間、圧縮率25%で行った。

【0039】比較例10

炭酸カルシウムの量を6重量部に代えた以外は、実施例1と同様にして得られた成形物の外観を評価した。結果は成形物の表面の平滑性及び細部形状共に評価△であった。

【0040】実施例2

実施例1で作製した組成物を表面温度180℃に予めセットした12インチ2本ロールに巻きつけてシートを作製した。これをシートペレタイザーにかけ角形のペレットを作製した。このペレットから40mm押出機にて自動車部品であるグラスランチャンネル、ウエザーストリップ及びチューブを作製し、実用的な物性を測定した。その結果を表4に示した。

【0041】比較例11～12

比較例3及び比較例9で作製した組成物を用い、実施例2と同様の手順でグラスランチャンネル、ウエザーストリップ及びチューブを作製し、実用的な物性を測定した。その結果を表4に併記した。比較例11は比較例3の組成物、比較例12は比較例9の組成物を用いた。

【0042】

【表4】

		実施例2	比較例11	比較例12
異形押し出し成形品の特徴		細部形状が正確に得られる。 表面が平滑である。	細部の尖った形状がない。	成形品が発泡した。表面が平滑にならない細部の形状が出ない。
グラスランチャンネル	圧縮永久歪 (%)	41	52	63
ウエザーストリップ	圧縮永久歪 (%)	45	57	57
チューブ	耐水圧 水漏れ圧 (kg/cm ²)	10.5	18.2	破裂して測定不能

異形押し出し成形品……グラスランチャンネル、ウエザーストリップ

【0043】表4より、いずれの項目に関しても、実施例2の方が比較例10よりすぐれていることが明らかである。なお、表4の試験法は下記の方法によった。

(1) グラスランチャンネル

図1に示す断面形状の試料成形品、グラスランチャンネル1を40mm押出機を用いて押出し成形して作製した。長さ20cmのグラスランチャンネル1を図2に示す金属製ケーシング2に収納し、図3に示すようにガラス製スペーサー3を挿入した。スペーサー3の厚み、 $S=5\text{mm}$ であった。これをギアオープン試験機中に入れ、 90°C 、24時間放置後取り出し、直ちにスペーサー3を取り外し30分間放置後の図4に示す残留歪み $X\text{mm}$ を測定した。圧縮永久歪は次式により算出した。

$$\text{圧縮永久歪}(\%) = (X/S) \times 100$$

【0044】(2) チューブ

内径約4mmφ、外径約7.5mmφのチューブを40mm押出機にて作製した。得られた長さ約50cmのチューブ4の一方に外系8mmφのチューブ状コネクター5を差し込み長さ14mmだけ挿入し、他方は閉塞した。これをギアオープン試験機で $100^\circ\text{C} \times 8$ 時間熱処理後、水圧ポンプ6を図5に示すようにセットした。7はハンドル式加圧機、8は水、9はゲージである。水圧ポンプを $15 \sim 25\text{kg/cm}^2$ / 分の速度で昇圧していった時の水漏れ開始圧力を測定した。

【0045】(3) ウエザーストリップ

図6に示す試料成形品、ウエザーストリップ10を40mm押出機を用いて作製した。ウエザーストリップ10を圧縮永久歪測定用の試料保持板11に接着剤を用いて固定し、図7に示す治具12を用いて圧縮永久歪を測定した。下圧縮板13、上圧縮板14が高さ調節ネジ15により支持されている。スペーサー16及び図6に示した試料保持板に固定した試料ウエザーストリップ10を、下圧縮板13と上圧縮板14の間に挟み、ナット17を回転させて上圧縮板14を下行させる。上圧縮板14がスペーサー16に当接したとき下行は停止する。スペーサー16は試料であるウエザーストリップ10を圧縮率が30%となるように高さ X_1 を前もって調節した。

【0046】このようにセットした試料を治具ごとギアオープン試験機中に入れ、 90°C 、24時間放置後取り出し、直ちに上圧縮板14を上行させ、試料ウエザーストリップ10が十分に復元できる空間を保持し、30分後に試料高さ(X_1)を測定した。圧縮永久歪は次式で算出した。

$$\text{圧縮永久歪} = (X_0 - X_1) / (X_0 - X_2) \times 100$$

X_0 = 最初の試料高さ

X_1 = 試験後の試料高さ

X_2 = 圧縮時の試料高さ

【0047】

* 【発明の効果】本発明により得られる熱可塑性エラストマー組成物は、塩化ビニル系樹脂と特定比率の粉末状部分架橋NBRと可塑剤と有機過酸化合物系硬化剤、更には充填剤を用いて混練下に反応させてなる加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物であり、ゴムのような煩瑣な加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形法を使用できる。そして特に、異形押出しにより複雑な形状でも細部まで正確に安定して成形され、表面が格段に平滑な成形品を製造することが可能な熱可塑性エラストマー組成物である。本発明によれば、複雑な異形状の成形品であっても、表面が平滑で細部の形状まで正確に安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は異形押出しで得られるグラスランチャンネルの断面形状である。

【図2】図2はグラスランチャンネルを圧縮永久歪測定用ケーシングに収納した断面図である。

【図3】図3は圧縮永久歪測定用スペーサーを挿入した断面図である。

20 【図4】図4は圧縮永久歪の測定方法の説明図である。

【図5】図5はチューブの水漏れ開始圧力測定器具の説明図である。

【図6】図6は本発明の異形押出しで得られるウエザーストリップの斜視図である。

【図7】図7はウエザーストリップの圧縮永久歪を測定する方法の説明図である。

【符号の説明】

- 1 グラスランチャンネル
- 2 ケーシング
- 3、16 スペーサー
- 4 チューブ
- 5 コネクター
- 6 水圧ポンプ
- 7 加圧式加圧機
- 8 水
- 9 ゲージ
- 10 ウエザーストリップ
- 11 試料保持板
- 12 治具
- 13 下圧縮板
- 14 上圧縮板
- 15 高さ調節ネジ
- 17 ナット

【表3】

*

表3-A

	項 目	実施例 1	比 較 例				
			1	2	3	4	5
条 件	塩化ビニル樹脂(重量部) 平均重合度 1700	100	100	100	100	100	100
	NBR (重 量 部) ケミガム P8B1A2 JSR PN-30A	50	50	50	50	50	350
	可塑 剤(重量部) DOP	90	90	20	90	250	90
	添 加 剤(重 量 部) Ba-Zn系 安 定 剤 エポキシ 化 大 豆 油	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3
	充 填 剤(重 量 部) 炭 酸 カルシウム カーボンブラック	50	50			50	50
	硬 化 剤(重 量 部) パーヘキサ 3M-40 トリアリルイソシアヌレート	1 5		1 5	1 5	1 5	1 5
	混練機(加圧式ニーダー) ジャケット温 度 (°C) 樹 脂 温 度 (°C)	150 173	150 183	150 192	150 187	150 171	150 175
結 果	成 形 物 の 細 部 形 状	◎	◎	×	○	◎	×
	表 面 の 平 滑 性	◎	◎	×	△	◎	×
	吐 出 量 (g r / 分)	205	245	235	100	100	120
	T _B	175	102	230	145	40	90
	E _B	350	280	190	380	400	150
	TR C _s	35 30	18 54	50 35	28 30	9 30	12 20

【表3】

表 3-B

	項 目	実施例 1	比 較 例			
			6	7	8	9
条 件	塩化ビニル樹脂 (重量部) 平均重合度 1700	100	100	100	100	100
	NBR (重量部) ケミガム P8B1A2 JSR PN-30A	50	50	50	200	50
	可塑 剤 (重量部) DOP	90	90	90	90	90
	添 加 剤 (重量部) Ba-Zn系 安定 剤 エポキシ 化 大 豆 油	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3
	充 填 剤 (重量部) 炭 酸 カルシウム カーボンブラック	50	50	50	50	50
	硬 化 剤 (重量部) パーヘキサ 3M-40 トリアリルイソシアヌレー ト	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
	混練機 (加圧式ニーダー) ジャケット温 度 (°C) 樹 脂 温 度 (°C)	150 173	100 120	190 230	150 187	150 190
結 果	成 形 物 の 細 部 形 状	◎	×	分	×	×
	表 面 の 平 滑 性	◎	×	解	×	×
	吐 出 量 (gr/分)	205	185	し	120	160
	T _B	175	85	て	60	125
	E _a	350	200	加	500	430
	TR	35	15	工	10	19
	C _s	30	45	不 能	56	55

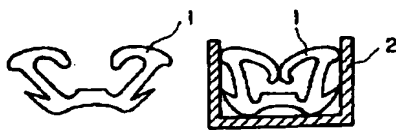
【図 1】

【図 2】

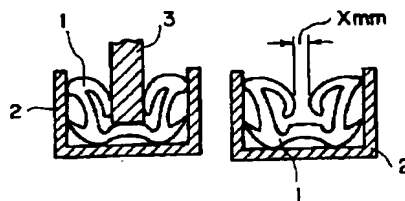
【図 3】

【図 4】

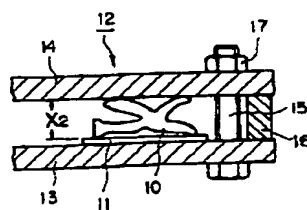
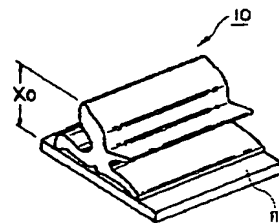
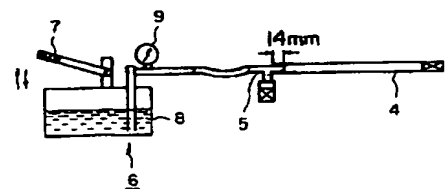
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成8年3月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、加硫ゴムの用途に耐え得るゴム弾性と、熱可塑性樹脂に用いられる種々の成形法が適用できる熱可塑性とを併有し、低い圧縮永久歪と高い強度を有するばかりでなく、複雑な断面形状を有する異形押出しであっても細部の形状まで正確に安定して成形され、表面が格段に平滑な成形品が製造可能な熱可塑性エラストマー組成物につき種々検討した。その結果、塩化ビニル系樹脂と粉末状の部分架橋ニトリルゴム、可塑剤及び充填剤を適量含む系に有機過酸化物系の硬化剤を加え、混練下に架橋反応させることにより熱可塑性を保ったまま、圧縮永久歪及び破断時の応力が共に向上し、かつ成形加工性に優れ、特に異形押出しにより複雑な形状でも細部まで正確に安定して成形され、表面肌が格段に平滑な成形品を製造することが可能な熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】本発明は低い圧縮永久歪、ゴムとしての望ましいその他の特性を備えるばかりでなく、成形品の外観、特に表面が平滑で、細部形状が正確な異形押出し成形品を安定して得られることが重要である。この効果は塩化ビニル系樹脂、粉末状部分架橋NBR、可塑剤、更に充填剤の量が適正に保たれた混合物を混合下で反応させることにより得られる組成物により初めて達成されるものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】顔料としては、カーボンブラック、クロムイエロー、酸化チタン、フタロシアニングリーン等を挙げることができ、必要に応じて適量用いられる。加工助剤としては、低分子量ポリエチレン、高級脂肪酸エステル等通常塩化ビニル系樹脂に使用されるものが用いられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【表3】

表3-A

	項 目	実施例 1	比 較 例				
			1	2	3	4	5
条 件	塩化ビニル樹脂(重量部) 平均重合度 1700	100	100	100	100	100	100
	NBR (重量部) ケミガム P8B1A2 JSR PN-30A	50	50	50	50	50	350
	可塑 剤(重量部) DOP	90	90	20	90	250	90
	添 加 剤(重量部) Ba-Zn系安定剤 エポキシ 化 大 豆 油	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3
	充 填 剤(重量部) 炭 酸 カルシウム カーボンブラック	50	50			50	50
	硬 化 剤(重量部) パーヘキサ 3M-40 トリアリルイソシアヌレー ト	1 5		1 5	1 5	1 5	1 5
	混練機(加圧式ニーダー) ジャケット温度(°C) 樹 脂 温 度 (°C)	150 173	150 183	150 192	150 187	150 171	150 175
結 果	成 形 物 の 細 部 形 状	◎	◎	×	○	◎	×
	表 面 の 平 滑 性	◎	◎	×	△	◎	×
	吐 出 量 (gr/分)	205	245	235	100	100	120
	T _g (kg/cm ²)	175	102	230	145	40	90
	E _g (%)	350	280	190	380	400	150
	TR (kg/cm)	35	18	50	28	9	12
	C _s (%)	30	54	35	30	30	20

表3-B

	項 目	実施例 1	比 較 例			
			6	7	8	9
条 件	塩化ビニル樹脂(重量部) 平均重合度 17.00	100	100	100	100	100
	NBR (重 量 部) ケミガム P8B1A2 JSR PN-30A	50	50	50	200	50
	可塑 剤(重量部) DOP	90	90	90	90	90
	添 加 剤(重 量 部) Ba-Zn系 安 定 剤 エポキシ 化 大 豆 油	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3
	充 填 剤(重 量 部) 炭 酸 カルシウム カーボンブラック	50	50	50	50	50
	硬 化 剤(重 量 部) パーヘキサ 3M-40 トリアリルイソシアヌレー ト	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
	混練機(加圧式ニーダー) ジャケット温 度 (℃) 樹 脂 温 度 (℃)	150 173	100 120	190 230	150 187	150 190
結 果	成 形 物 の 細 部 形 状	◎	×	分	×	×
	表 面 の 平 滑 性	◎	×	解	×	×
	吐 出 量 (gr/分)	205	185	し	120	160
	T _B (kg/cm ²)	175	85	て	60	125
	E _B (%)	350	200	加	500	430
	TR (kg/cm)	35	15	工	10	19
	C _B (%)	30	45	不 能	56	55

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C08L 9/02
// B29K 19:00
27:06
B29L 31:30

識別記号 庁内整理番号
LBJ

FI
C08L 9/02

技術表示箇所

LBJ